

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil I: Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung:

Rückführung des Treibhausgases CO₂ in den Energiekreislauf durch seine Reduktion in flüssiges Ethanol -
13FH105KB0 ReduCO₂

Laufzeit des Vorhabens:

10/2021 bis 09/2024

Berichtszeitraum:

10/2021 bis 09/2024

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung / wissenschaftlicher & technischer Stand

Die elektrokatalytische Umsetzung von CO₂ in Kohlenstoffketten ist von Bedeutung, weil daraus wieder Brennstoffe mit hoher Energiedichte, Lagerfähigkeit und Umwelt-verträglichkeit erzeugt werden. Für eine effiziente Umsetzung ist ein Katalysator, der CO₂ mit hoher Effizienz und Selektivität bevorzugt. In der Literatur ist ein komplexer Katalysator aus leitfähigen, dreidimensionalen, unregelmäßigen, Stickstoff-gedopten Carbon-Nanospikes und Kupferpartikeln (Song et al., *High-Selectivity Electrochemical Conversion of CO₂ to Ethanol using a Copper Nanoparticle/N-Doped Graphene Electrode*, Energy Technology & Environmental Science **1** (2016) 6055; L. Wang et al. *Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms*, Chemical Society Reviews **48** (2019) 5305) mit hoher Selektivität und Faraday'scher Effizienz von 63% für Ethanol beschrieben. An den Spitzen der Stickstoff-dotierten Carbon-Nanospikes konnten hohe Stromdichten errechnet werden, die 3-D-Struktur, wie auch der in Pyrrolringen gebundene Stickstoff trugen zur Reaktion bei.

Forschungsgegenstand ist die Entwicklung eines komplexen Katalysators aus Metall-Nanopartikeln auf Stickstoff-dotierten Carbon-Nanostrukturen und kathodischem Träger. Daraus ergeben sich folgende Aufgabenstellungen:

- Welche Rolle spielt die dreidimensionale Anordnung der dotierten defektreichen Carbon-Nanostrukturen und welchen Einfluss hat das kathodische Trägermaterial. Kann durch unterschiedliche und/oder strukturierte Trägermaterialien (z.B. Black-Silicon, Nano-Pillars, Pyramiden, Nano-Islands) die Energiedichte erhöht und die Katalysatoreffizienz und -selektivität verbessert werden?
- In der oben beschriebenen Kombination werden ausgewählte Metalle (Eisen/Fe, Nickel/Ni, Zink/Zn) und Kombinationen mit weiteren Elementen in ihrem katalytischen Effekt gegenüber Kupfer bewertet. Der Einfluss der Aufbringungsmethode (Elektrolyse, Dewetting, Magnetron-Sputtern) auf Selektivität, Effizienz und Langlebigkeit wird getestet.
- Eine Mikrofluidische Gasflusszelle soll für eine effiziente Elektrolyse entwickelt werden.
- Der ausgewählte beste Katalysator wird auf den Einsatz in der Elektrolyse optimiert. Wie ist voraussichtlich die ökologische und ökonomische Bilanz des Systems und durch welche Faktoren können diese weiter verbessert werden?

2. Ablauf des Vorhabens

AP 1: Aufbau der Test-Ethanol-Elektrolysezelle, der Analytik und Herstellung des Referenz-Katalysator

Konzepterstellung und Fertigung von Elektrolysezellen sowie die Integration der Katalysatorstrukturen führten zur Herstellung einer Referenzzelle zur Bewertung der neu zu entwickelnden Katalysatoren. Zur Optimierung des Zellenmaterials war ein zusätzlicher Lernzyklus notwendig.

AP 2: Neue Materialien für die Katalyse (Metalle, Metallverbindung)

Auswahl und Aufbringung geeigneter alternativer Metalle/Metallverbindungen, physikalische Charakterisierung der neuen Materialien

AP 3: Neuartige Carbon-Nano-strukturen und Trägermaterialien

Analytik der von den Projektpartnern gewachsenen neuartigen Carbon-Nanostrukturen auf innovativen 3D-Trägermaterialien.

AP 4: Charakterisierung und Evaluierung der Katalysatoren

Analyse der zusammen mit der OTH synthetisierten Katalysatoren

AP 5: Integration des Katalysators in eine mikrofluidische Gasflusszelle

Planung und Herstellung eines Teflon-Netzes zur CO₂-Zufuhr, Anpassung der Test-Elektrolysezelle

AP 7: Aufbau und Evaluation eines Demonstrators

Zusammenführung des besten optimierten Katalysatorsystems und des Zell-Designs aus AP5 in einem Demonstrator

3. Wesentliche Ergebnisse

- Es wurde eine Referenz-Elektrolysezelle in Zusammenarbeit mit der OTH Regensburg und EsyLabs konstruiert und gefertigt.
- Es wurden Bauteile für eine UHV-Depositionszelle des Projektpartners OTH Regensburg gefertigt.
- Es wurde eine in operando-Raman-Messzelle in Zusammenarbeit mit der OTH Regensburg konstruiert und gefertigt.
- Es wurden standardisierte Analytik-Protokolle zur Charakterisierung von Carbon-Trägerstrukturen (XRD, Raman-Spektroskopie, XPS-Tiefenprofile) Katalysator-Nanopartikeln (XRD, XPS, XPS-Tiefenprofile) entwickelt.
- Es wurde die Synthese von Cu-Oxid-Nanopartikeln mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) erforscht. Dabei wurde ein vereinfachter Abscheidprozess an Atmosphäre, auch in Hinblick auf die Minimierung der Substratschädigung (Graphen), entwickelt und charakterisiert. Schließlich wurde eine Methode zur Einstellung der Zusammensetzung (Cu₂O/CuO, Core/Shell) der Katalysator-Nanopartikeln entwickelt.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil II: Eingehende Darstellung

Vorhabenbezeichnung:

Rückführung des Treibhausgases CO₂ in den Energiekreislauf durch seine Reduktion in flüssiges Ethanol -
13FH105KB0 ReduCO₂

Laufzeit des Vorhabens:

10/2021 bis 09/2024

Berichtszeitraum:

10/2021 bis 09/2024

1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.

AP 1.1: Aufbau einer Test-Elektrolysezelle

Zur elektrochemischen Charakterisierung des Katalysators, sowie für das Katalysator Material Screening wurde eine elektrochemische Zelle in Zusammenarbeit mit der OTH Regensburg und ESY-Labs entwickelt (Abb. 1). Die entworfene Zelle wurde ab 01/2022 von der TH Deggendorf gefertigt. Beim Design der Zelle wurden im Wesentlichen folgende Anforderungen herausgearbeitet und umgesetzt:

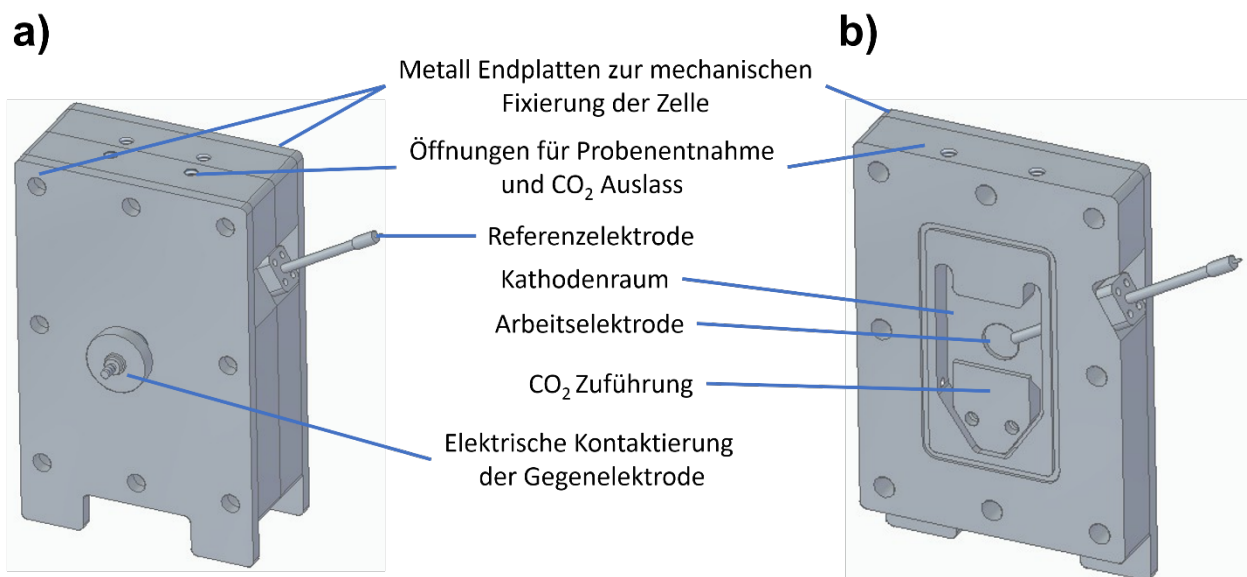


Abbildung 1: CAD-Modell des Zell Designs mit den wichtigsten Komponenten, a) Vorderer Ansicht der vollmontierten Zelle, b) Geöffnete Zelle mit Blick auf die Arbeitselektrode (Katalysator)

Um ohmsche Verluste zu minimieren, wurde der Abstand zwischen Gegen- und Arbeitselektrode minimal ausgeführt. Dieser beträgt im Design 34,5 mm. Ebenso gilt es, den Abstand zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode zu minimieren. Der geringste erreichbare Abstand zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode in der entwickelten Zelle beträgt 3 mm. Das minimale Katolytvolumen ist zum einen durch das benötigte Probenvolumen bei der Produktanalytik begrenzt und zum anderen ist das maximale Katolytvolumen durch eine nachweisbare Produktkonzentration bei gleichzeitigen adäquaten Betriebsdauer von 15 bis 60 Minuten begrenzt. Im Zell Design besitzt der gesamte Kathodenraum ein Volumen von ca. 62 cm³. Dieses Volumen kann beliebig je nach Ausführung der CO₂-Zuführung (siehe Abbildung

1b)) weiter angepasst werden. Die Fläche der Gegenelektrode soll größer als die des Katalysators (Arbeitselektrode) sein. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch eine größere Fläche der Gegenelektrode limitierende Prozess bei der Charakterisierung des Katalysators an der Gegenelektrode ausgeschlossen werden können und somit auch eine fehlerfreie Bestimmung des Wirkungsgrads und der Leistungsdichte über einen großen Potentialbereich zugänglich wird. Die Fläche der Gegenelektrode beträgt in der entworfenen Zelle 36 cm². Die Kohlenstoffdioxid Zuführung in die Zelle und der Anreicherung des Kohlenstoffdioxids im Elektrolyten ist von besonderer Bedeutung. Die Wirkung und der Arbeitsbereich des Katalysators werden maßgeblich von der Diffusion des Kohlenstoffdioxid an die Arbeitselektrode (Katalysator) mitbestimmt. Durch die hydrodynamischen Bedingungen gegeben durch die Gasblasenrührung der Kohlenstoffdioxid Zuführung wird die Diffusion des Kohlenstoffdioxids zum Katalysator entscheidend beeinflusst. Hierfür wurde beim Zell Design eine eigene CO₂-Zuführung entworfen.

Mit Hilfe der additiven Fertigung sollte ein poröser Kunststoffkörper hergestellt werden, der das eingeleitete Kohlenstoffdioxid zum einen fein im Elektrolyten verteilt und zum anderen eine Anströmung des Katalysators mit dem Elektrolyten ermöglicht. Dies wird in ein größeres zugängliches Potentialfenster zur Charakterisierung der Katalysatoren resultieren. Die genaue Umsetzung der CO₂-Zuführung und deren strömungsmechanische Evaluierung sollte durch die TH Deggendorf erfolgen.

Als Referenzelektrode wurde die ET072-1 miniaturisierte leakless Ag/AgCl-Referenzelektrode von eDAQ ausgewählt, die im Vergleich zu einer Kalomel Elektrode kein Quecksilber enthält und gesundheitlich unbedenklich ist. Des Weiteren ist diese Ag/AgCl-Referenzelektrode im Gegensatz zu anderen Ag/AgCl-Elektroden auch in einen alkalischen Elektrolyten sowie in Lösemittel basierenden Elektrolyten einsetzbar.

Nach der Konzipierung und Entwicklung der Elektrolysezelle wurden die Zellkomponenten gefertigt und montiert.

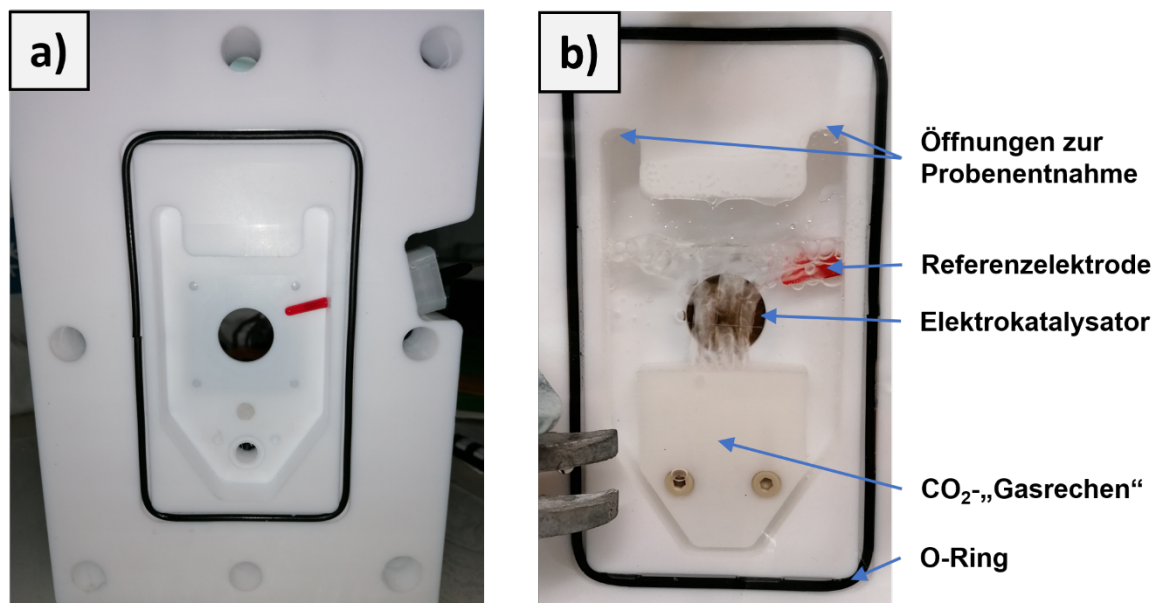


Abbildung 2: a) Das aus PTFE gefertigte Arbeitselektroden-Kompartiment der Testelektrolysezelle. b) Das Arbeitselektrodenkompartiment der Testelektrolysezelle im Testbetrieb. die Zelle wurde zur Visualisierung mit einer durchsichtigen PMMA-Scheibe abgeschlossen.

Hierbei wurde im Wesentlichen auf CNC-Fräsen sowie FFF-Druck für die Herstellung zurückgegriffen. Die Programmierung der Teile erfolgte hierzu im CAM System Hypermill. Hierbei und bei der späteren Herstellung der Zelle wurde vor allem für die Compartments ein hohes Augenmerk auf die Ebenheit und Oberflächenqualität aller Dichtflächen gelegt, um eine spätere Dichtheit der Zelle sicher gewährleisten zu können. Dazu wurden alle entsprechenden Dichtflächen mittels CVD-Diamantwerkzeugen gesondert nachbearbeitet, um die entsprechenden Anforderungen zu erfüllen. Wie sich in Vortest und bei der maßlichen Kontrolle der Bauteile auf dem Koordinatenmessgerät herausstellte, ist auch auf eine exakte Planparallelität der Auflageflächen an den Zellcompartments zu achten, da sonst die Funktion der Dichtungen im Betrieb beeinträchtigt werden kann. Problematisch ist hierbei die Herstellung solch großer Dichtflächen in Kunststoffen da hier auf Flachsleifen als Technologie nicht zurückgegriffen werden kann. Des weiteren zeigte

sich, dass bei „klassischer“ Aufspannung der Bauteile in einem Maschinenschraubstock die Rohteile minimal deformiert werden was später zu Welligkeiten der Oberfläche und damit ebenfalls zu einer verminderten Dichtwirkung führt. Um diesen Effekten zu begegnen wurden die Montagebohrungen der Kompartments als Passung (12H7) bearbeitet und eine entsprechende Aufspannvorrichtung entwickelt. Hierbei wird die Zelle auf 8 Pins mit entsprechendem Durchmesser formschlüssig gehalten. In 4 der Führungsstifte sind zusätzliche Bohrungen eingebracht, an denen die Zelle mittels Innenspanndornen der Fa. Kipp kraftschlüssig fixiert wird. Die so entstandene Spannsituation ermöglicht ein prozesssicheres und vor allem verzugsfreies Aufspannen der Bauteile im Bearbeitungszentrum (Röders RXP 400). Hierbei wurden dann beide Auflageflächen nochmals mit Diamantwerkzeugen feingefräst, hierbei konnten dann auch die erforderliche Ebenheit und Planparallelität im Bereich von $< 1/100$ mm hergestellt werden.

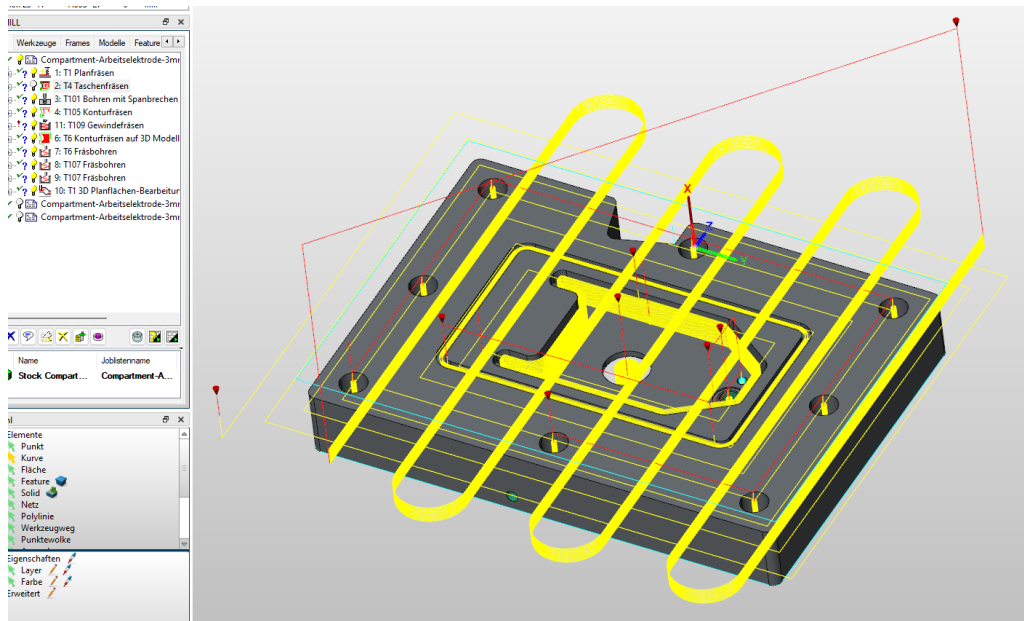


Abbildung 3: CAM-Modell Zelle Gegenelektrode (Gelb – Werkzeugbahnen) – Hypermill Fa. Openmind

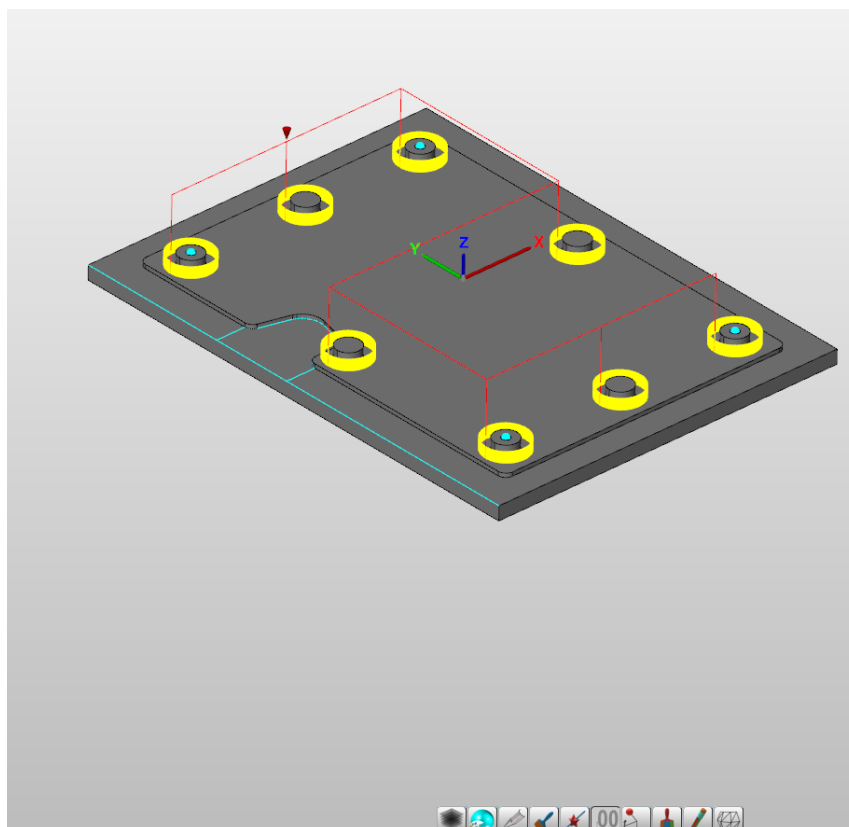


Abbildung 4: CAM-Modell Spannvorrichtung zur Planflächenbearbeitung

Zusätzlich zur spanenden Bearbeitung wurden einige Teile des Versuchsaufbaus im 3D Druck hergestellt. Hierbei wurden vor allem verschiedene Designs der CO₂-Zuführung im 3D Druck evaluiert. Zielstellung war hierbei die Herstellung eines einerseits gasdichten Körpers sowie die Integration einer mikroporösen Oberfläche im Bereich des Gasauslasses, um ein möglichst gleichmäßiges Einströmen von CO₂ zu ermöglichen. Hierbei wurde in der Software Simplify 3D ein spezieller Druckprozess für die Herstellung der Bauteile entwickelt. Die Zuführung wird mit der später gasabgebenden Fläche auf der Bauplattform gedruckt. Die dabei entstehenden ersten Deckschichten am Bauteil (Bottom Layer) werden hierbei mit einem reduzierten Materialfluss (Faktor ca. 0,97) gedruckt. Aufgrund der am Bauteil entstehenden Unterextrusion entstehen so entlang der Werkzeugpfade mikroskopisch kleine Öffnungen, welche durch späteres Schleifen geöffnet werden. Für die weiteren Schichten des Bauteils wurde der Materialfluss auf einen Wert größer 1 justiert, um eine leichte Überfüllung zwischen den einzelnen Schichten zu erzeugen, was im Ergebnis für eine Gasdichtigkeit des Bauteils sorgt. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Bauteilausrichtung ist die Möglichkeit, das Gas durch das „Infill“ des Bauteils gleichmäßig in Richtung ausströmender Fläche zu führen. Damit konnte auf die Konstruktion und Herstellung komplexer Innenstrukturen komplett verzichtet werden. Die bisherigen Versuche und Tests an der Demonstratorzelle zeigten hierbei bisher keine negativen Effekte des so verfolgten Ansatzes.

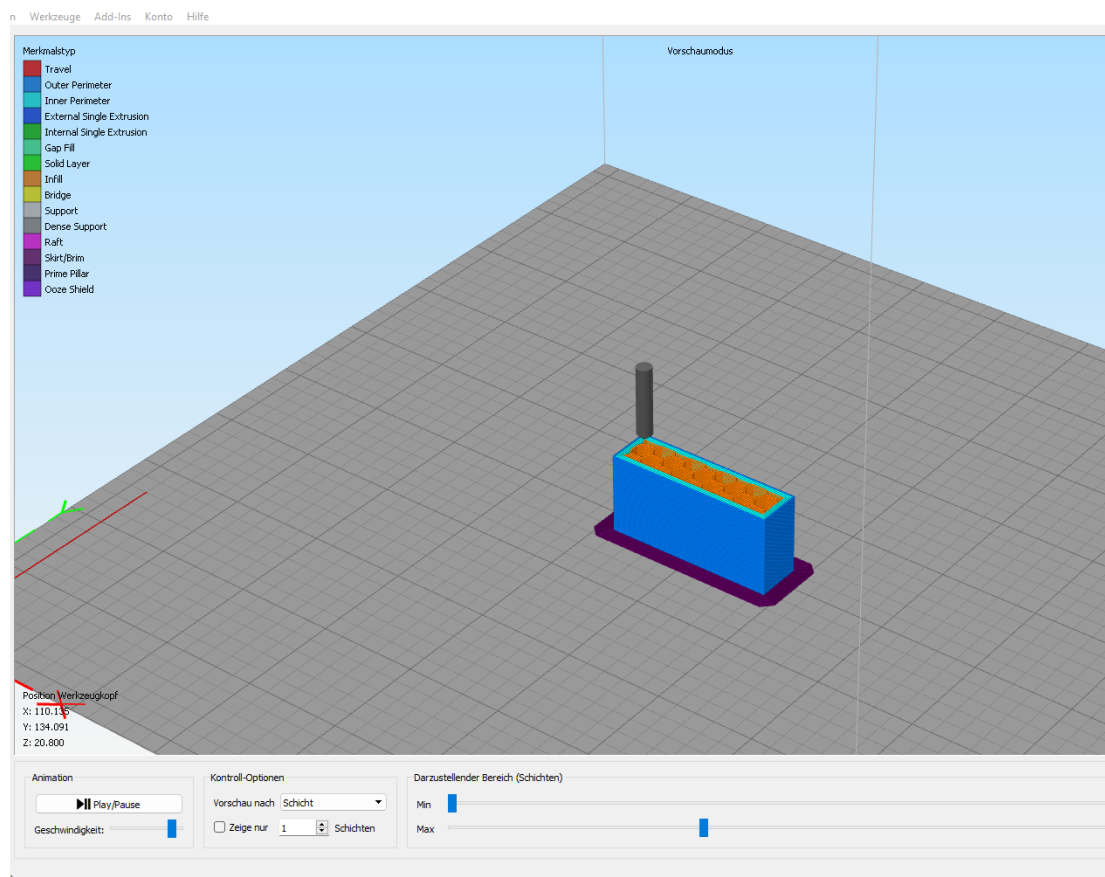


Abbildung 5: Additive Fertigung CO₂-Zuführung (Simplify 3D)

In der ersten Designvariante fiel die Werkstoffwahl auf PTFE, da dieser Kunststoff die notwendige Chemikalienbeständigkeit für den Betrieb der Zelle aufweist. Für die Zellteile, die mittels additiver Fertigung hergestellt werden, wurde PVDF als Material festgelegt. Dieses weist eine ähnlich hohe Chemikalien- bzw. Lösungsmittelresistenz wie PTFE auf – kann jedoch in Form von Filament auf 3D Druckern verarbeitet werden.

Leider zeigten erste Versuche mit der Designvariante 1 der Zelle gewisse Problemstellungen mit dem Einsatz von PTFE auf. Durch das hohe Fließvermögen des Materials und die an den Dichtungen auftretenden Scher- bzw. Druckkräfte traten immer wieder kleine Undichtigkeiten an der Zelle im Bereich der Anbindungen von Arbeits- und Gegenelektrode auf. Daher wurde in einem zweiten Designreview die Zelle an diesen kritischen Punkten nochmals angepasst und für die beiden Compartments auf PMMA als Werkstoff gewechselt. Dieser Kunststoff weist eine noch ausreichende Medienbeständigkeit bei zugleich wesentlich höherer Eigensteifigkeit als PTFE auf und

zeigte nach ersten Versuchen dann auch die Gewährleistung der Dichtheit der Messzelle im Betrieb.

Zusätzlich zu den im Projekt geplanten Elektrolysezellen wurde der Bedarf an einer Testzelle für in operando-Raman-spektroskopische Messungen gesehen. Nach der Konzipierung und Entwicklung der Elektrolysezelle wurden die Zellkomponenten gefertigt und montiert.

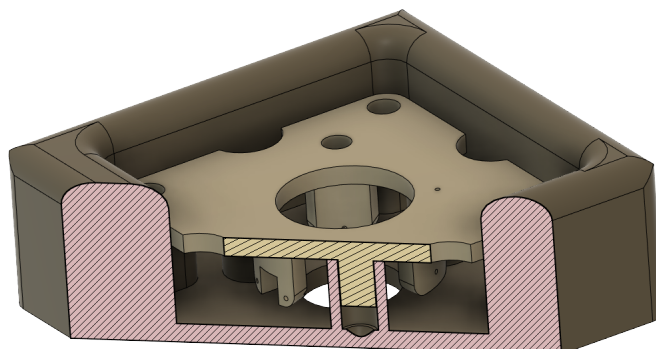


Abbildung 6: Schnittzeichnung der in operando-Raman-Messzelle.

Hierbei wurde im Wesentlichen auf CNC-Fräsen sowie FFF-Druck für die Herstellung zurückgegriffen. Die Programmierung der Teile erfolgte hierzu im CAM System Hypermill. Zusätzlich zur spanenden Bearbeitung von PEEK wurden einige Teile des Versuchsaufbaus im 3D-Druck von PVDF hergestellt. Die fertiggestellte Zelle wurde an die OTH Regensburg übergeben.

AP 1.3: Entwicklung und Aufbau der notwendigen Analytik

Zahlreiche Proben der Projektpartner OTH Regensburg und Centrotherm, unter anderem zum Carbon-Träger und den nasschemisch synthetisierten Katalysator-Nanopartikeln, sowie THD, zu mittels PLD abgeschiedenen Kupferoxid-Nanopartikeln, wurden vor allem mittels XPS und Raman-Spektroskopie untersucht. Dabei wurden Standardprotokolle zur Messung der verschiedenen Materialien entwickelt:

- Carbon-Trägermaterialien von OTH Regensburg und Centrotherm: sp^3/sp^2 -C-Verhältnis (Raman-Spektroskopie, XPS), Implantationstiefe und Konzentration von Stickstoff (XPS), Bindungszustand des implantierten Stickstoffs (XPS).

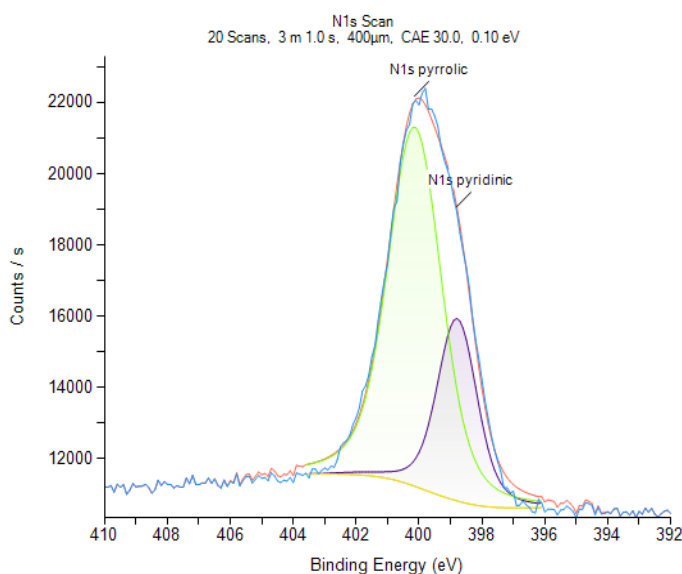


Abbildung 7: Beispielhaftes XPS-Spektrum von in die Carbon-Schicht implantiertem Stickstoff. Es sind pyrrolisch und pyridinisch gebundener Stickstoff zu erkennen.

- Cu-Nanopartikel von OTH Regensburg (nasschemische Synthese) und THD (PLD): Partikelgröße (REM, AFM), Volumenzusammensetzung (XRD, in Installation), Bindungszustand an der Partikeloberfläche (XPS). Aufgrund der teilweise komplexen Oberflächenzusammensetzung der Kupferoxidpartikel wurde entsprechender Aufwand in die Identifikation der verschiedenen Kupferverbindungen mittels XPS investiert.

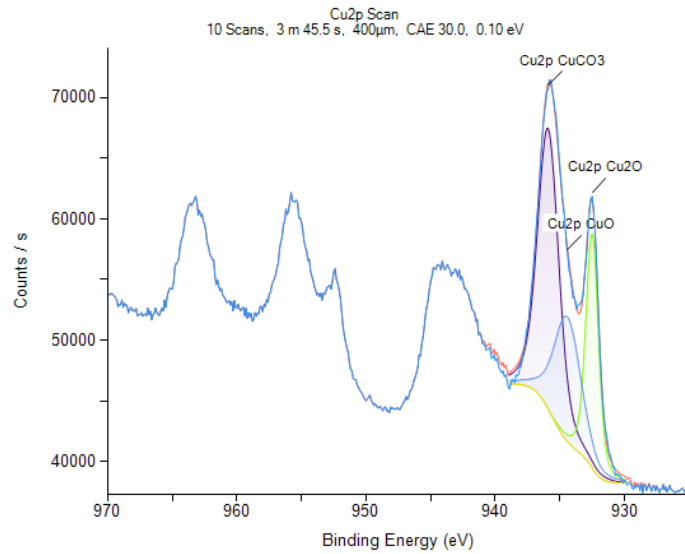


Abbildung 8: Beispielhaftes XPS-Spektrum von Kupferoxidnanopartikeln. Es sind Cu_2O , CuO und vermutlich $\text{Cu}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ -Anteile zu erkennen.

Zusätzlich wurde in 01/24 ein Röntgendiffraktometer (XRD) am TCTS in Betrieb genommen, das aus projektfremden Mitteln beschafft wurde. Mit dieser Maßnahme konnte der Ausfall der Messungen am BESSY aufgrund eines Cyberangriffs größtenteils kompensiert werden. Hierbei kann über die XRD-Messungen die Volumenzusammensetzung der Nanopartikel unter Vernachlässigung des Beitrags der Partikeloberfläche näherungsweise bestimmt werden (Abbildung 9). Diese sollte ursprünglich am BESSY-Synchrotron mittels XPS mit variabler Röntgenphotonenenergie gemessen werden. Die Messung von Sputtertiefenprofilen mittels XPS ist nicht möglich, da durch den Ionenbeschuss bei Cu-Oxiden Artefakte bei Stöchiometrie und Oxidationszustand auftreten. Die Analyse der XPS-Spektren mittels einer speziellen Auswertesoftware für Nanopartikel führte in diesem Fall leider zu keinem sinnvollen Ergebnis.

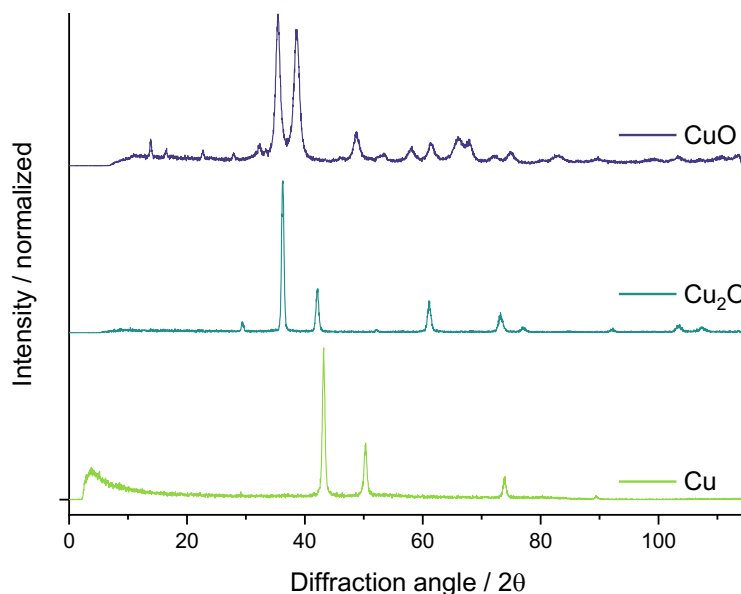


Abbildung 9: Röntgendiffraktogramme im streifenden Einfall (GIXRD) von Cu, Cu_2O und CuO-Nanopartikeln.

Für die detaillierten Analyseergebnisse sei auf die Berichte der Projektpartner OTH Regensburg und Centrotherm verwiesen.

AP 2.2: Prozessentwicklung zur Abscheidung von Metall/Metallverbindungs-Nanopartikeln

Zur Abscheidung von Cu-Nanopartikeln wurden zwei verschiedene Pulsed Laser Deposition (PLD)-Prozesse untersucht, die sich hauptsächlich in den Parametern Laserpulsdauer und Druck unterscheiden. Dabei stellte sich heraus, dass der PLD-Prozess mittels Ultrakurzpulslaserablation (UKPLD) im Femtosekundenbereich signifikant besser für die Abscheidung von Nanopartikeln als der im Nanosekundenbereich (Fa.Solmates) geeignet ist. Dieser neue Prozess wurde in einem, mittels eigenkonstruierten Aufbaus modifizierten, Laserbearbeitungszentrum verwirklicht.

	Pulsfrequenz	Pulsdauer	Wellenlänge	Prozessdruck	Substrattemperatur	Substratgröße
Filme (Solmates)	≤ 100 Hz	25 ns	248 nm	≤ 0.2 mbar	RT...800 °C	≤ 300 mm
Nanopartikel (Eigenbau auf GFH/UKPLD)	≤ 1 MHz	290 fs...10 ps	343, 515, 1030 nm	Atmosphäre, Vakuum in Bau	RT	10 x 10 mm

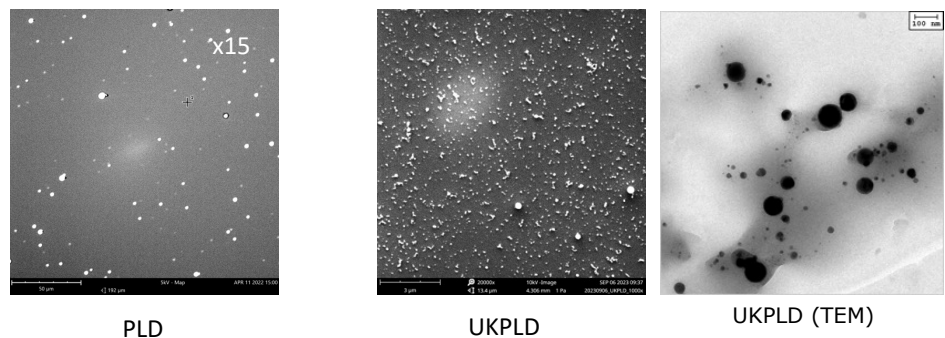


Abbildung 10: Gegenüberstellung der untersuchten PLD-Prozessvarianten zur Abscheidung Cu-Nanopartikeln auf Graphit. Die REM-Bilder zeigen die resultierenden Partikelverteilungen (das Bild „PLD“ zeigt eine 15fach geringere Vergrößerung).

Die Abscheidung unter Atmosphärendruck wurde mit verschiedenen Hintergrundgasen untersucht. Die einfachste Prozessvariante geschieht an Umgebungsluft, dabei werden oxidierte Cu-Partikel generiert. Der Oxidationszustand hängt hauptsächlich von der relativen Luftfeuchte der Abscheidatmosphäre und der erzeugten Partikelgröße ab. Je kleiner die Partikelgröße, desto mehr tendiert die Volumenzusammensetzung von Cu zu Cu_2O und die Oberflächenzusammensetzung von Cu_2O zu CuO . Bei hohen relativen Luftfeuchten zeigt die Oberfläche eine Cu-Carbonat-Belegung. Des Weiteren wurde die Abscheidung unter einer inerten Ar-Atmosphäre in einer gasdichten Zelle mit Laser-Fenster untersucht, um Cu-Nanopartikel ohne Oxidanteil zu synthetisieren. Dabei stellte sich heraus, dass die abgeschiedenen Cu-Nanopartikel trotz Verwendung von Ar der Reinheit 5.0 sowie einer hohen Gasflussrate im Bereich von 1 l/min nicht frei von Cu-Oxiden hergestellt werden konnten. Darüber hinaus bildeten die Nanopartikel bei Lagerung an Luft innerhalb kurzer Zeit eine Oxidhaut aus. Im weiteren Versuchsverlauf wurde daher die weniger aufwendige Abscheidung an Luft verwendet. Die mittlere Größe der Nanopartikel wird durch eine zusätzliche Laser-Heizung der Plasmakugel mittels Multiple Bursts eingestellt. Damit wurden drei Größenregimes mit mittleren Partikeldurchmessern von ca. 35 nm, 75 nm und 95 nm hergestellt. Zur gezielten Einstellung der Cu_xO -Oberflächenstöchiometrie wurde in der Folge der Weg über die Reduktion der abgeschiedenen Nanopartikel und die anschließende gezielte thermische Oxidation eingeschlagen.

Zur Reduktion wurden drei Verfahren untersucht, die sich in der Reaktionstemperatur unterscheiden und damit einen möglichen Weg zur Beschichtung unterschiedlich temperaturempfindlicher Substrate eröffnen sollen:

- H_2 -Plasma bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C
- Ameisensäure-Dampf bei 170 °C

- Formiergas (5% H₂ in Ar) bei 300 °C

Als effizienteste Methode wurde die thermische Reduktion in H₂/Ar gefolgt von der thermischen Reduktion in Ameisensäuredampf gefunden. Daher wurde die thermische Reduktion in H₂/Ar für die weiteren Versuche eingesetzt.

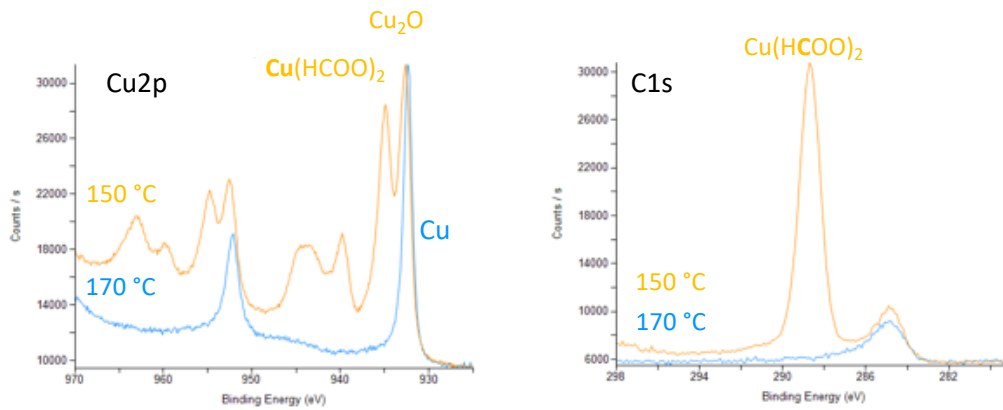


Abbildung 11: Optimierung der Prozesstemperatur für die Reduktion von CuO mit Ameisensäuredampf: XPS-Spektren zeigen den Übergang von der Cu-Formiat-Bildung zur Reduktion zu Cu.

In einem weiteren Schritt wurden die reduzierten Cu-Nanopartikel in mehreren Versuchsreihen thermisch an Luft oxidiert. Dabei konnte sowohl die Cu_xO-Stöchiometrie bzw. Cu-Oxidationsstufe der Oberfläche als auch der Kern der Nanopartikel gezielt eingestellt werden. Abbildung 12 und 13 zeigen beispielhaft die Abhängigkeit der Oberflächen- und Kern-Zusammensetzung der Nanopartikel.

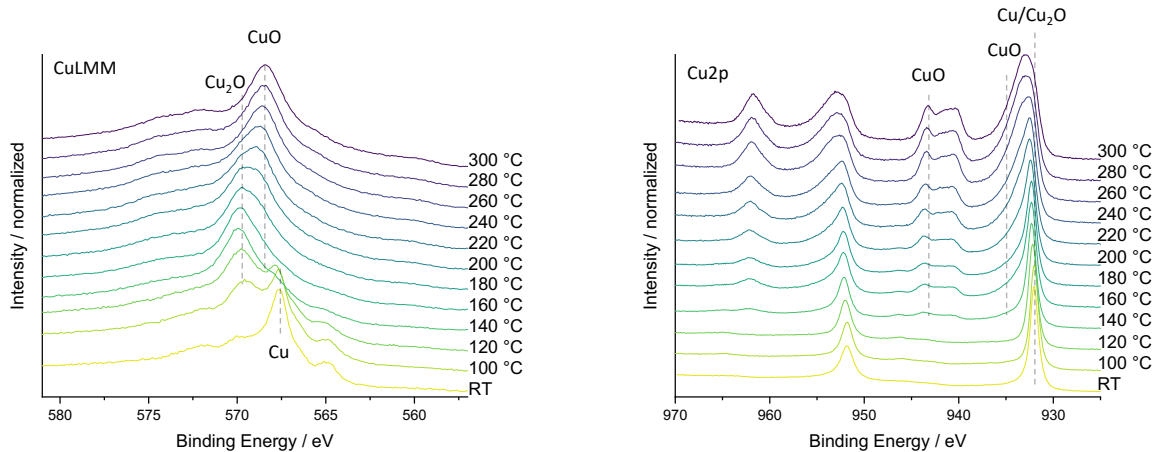


Abbildung 12: XPS-Spektren (CuLMM-Auger- und Cu2p-Signal) zeigen die Abhängigkeit der Cu_xO-Oberflächenzusammensetzung von der Oxidationstemperatur.

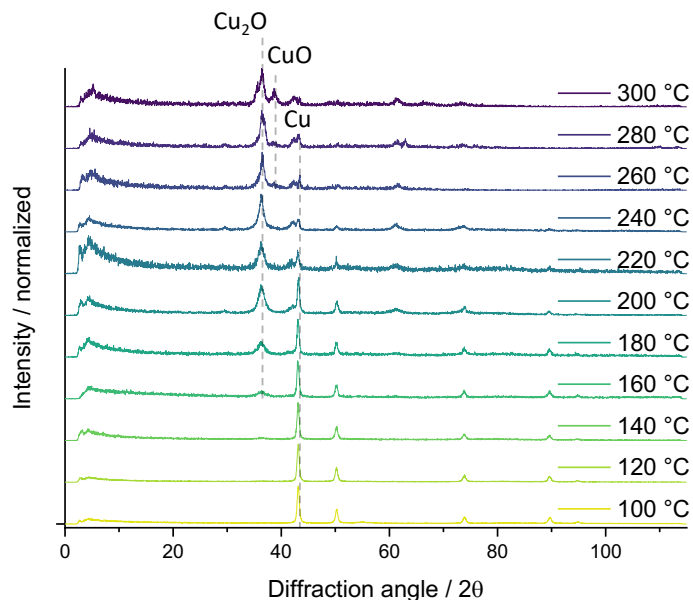


Abbildung 13: XRD-Diffraktogramme zeigen die Abhängigkeit der Cu_xO -Volumenzusammensetzung von der Oxidationstemperatur.

Abbildung 14 zeigt die in Abhängigkeit der Oxidationstemperatur erzielbaren Cu-Cu_xO-Verteilungen zwischen Oberfläche und Volumen (Kern) der Nanopartikel.

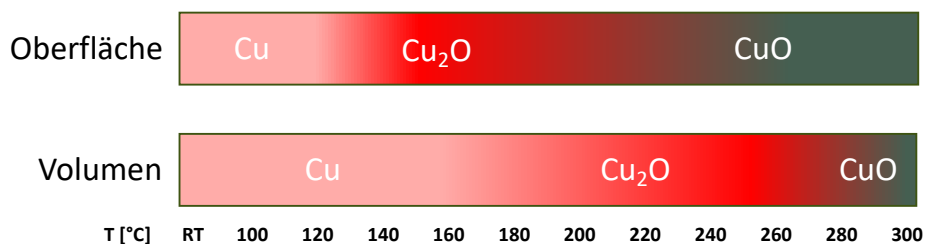


Abbildung 14: Abhängigkeit der Cu_xO -Stöchiometrie-Verteilung zwischen Volumen und Oberfläche der Nanopartikel von der Oxidationstemperatur.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Pulsed Laser Deposition ist die mögliche Schädigung des Abscheidesubstrats durch energiereiche Ionen im Ablationsplasma bzw. der Plasmakeule. Speziell die eingesetzten Kohlenstoffsubstrate, wie Graphen, zeigen eine relativ hohe Defektanfälligkeit. Aus diesem Grund wurde die Integrität des Substrats beispielhaft am empfindlichsten Substratmaterial, Monolagen-Graphen, untersucht. Dabei zeigt sich, dass, im Gegensatz zu PLD-Prozessen unter Vakuum, keine signifikante Schädigung des Graphen-Substrats auftritt. Auch die thermische Oxidation der abgeschiedenen Cu-Nanopartikel zu Cu_xO induziert nur eine geringe Schädigung des Graphen-Substrats (Abbildung 15). Aus Simulationsrechnungen mittels TRIM (Abbildung 16) zeigt sich, dass die kinetische Energie der Cu-Atome bzw. Ionen im PLD-Plasma nur wenige eV betragen darf, um die geringe Eindringtiefe und damit Schädigung des Graphen-Substrats zu erklären. Dieses Verhalten ist offensichtlich durch die sehr geringe mittlere freie Weglänge der Plasmaspezies bei Atmosphärendruck zu erklären.

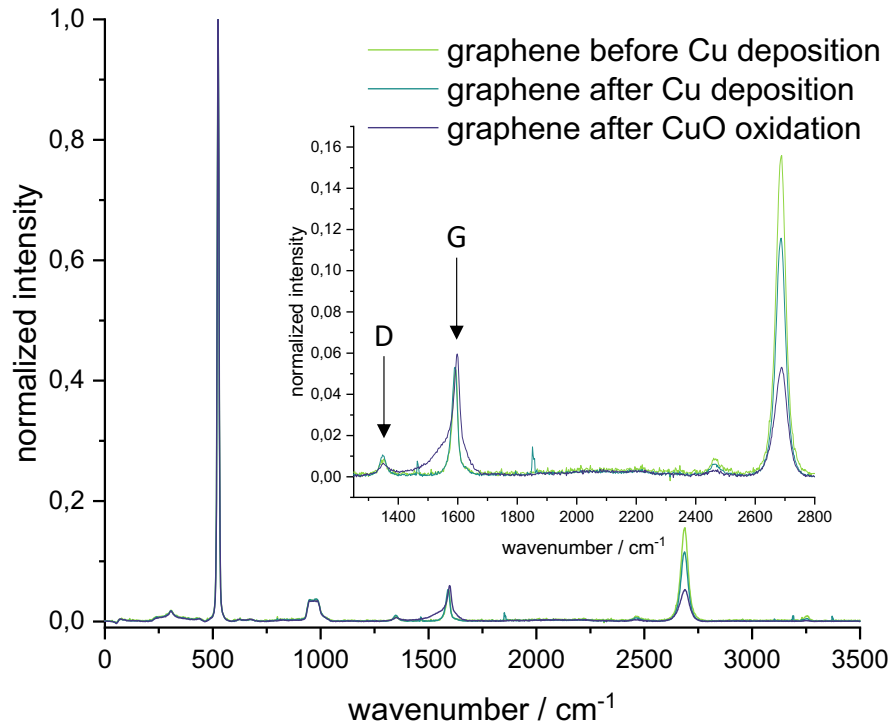


Abbildung 15: Raman-Spektren eines Graphen-Substrates vor und nach der PLD-Abscheidung von Cu-Nanopartikeln, sowie der thermischen Oxidation zu CuO bei 300 °C. Das D/G-Verhältnis beschreibt den Anteil an Defekten im Graphen-Gitter.

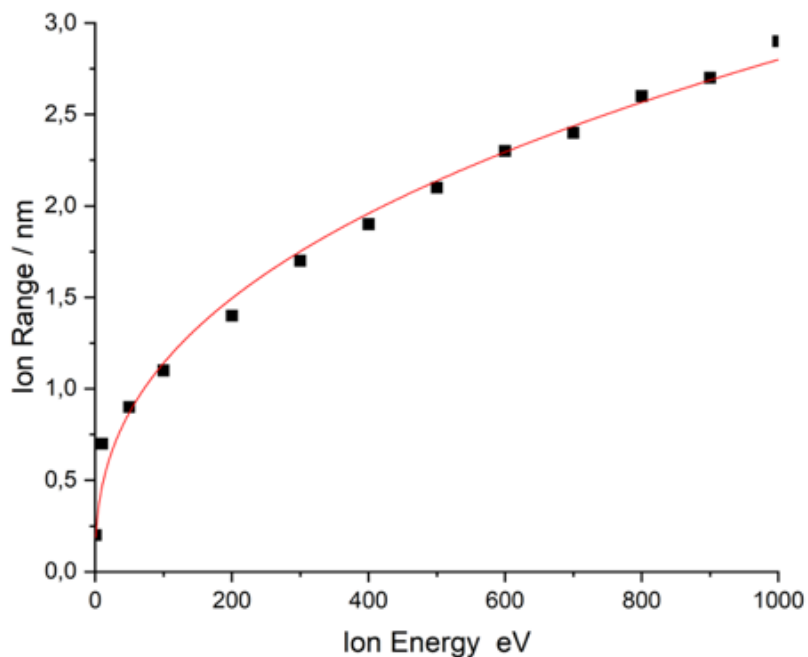


Abbildung 16: Simulationsrechnung (TRIM) der Implantationstiefe von Cu⁺-Ionen in Kohlenstoff in Abhängigkeit der Ionenenergie.

Damit konnte gezeigt werden, dass der PLD-Prozess an Atmosphäre zur Abscheidung von Cu_xO-Nanopartikeln gegenüber dem herkömmlichen Prozess unter Vakuum vorteilhaft in Bezug auf den einfacheren Versuchsaufbau und die Schonung des Substrats ist. Mittels Reduktion und anschließender thermischer Oxidation der Cu_xO-Nanopartikel sind verschiedene Kern-Oberflächen-Kombinationen darstellbar.

Verschiedene Cu_xO-Nanopartikel-Proben wurden an den Projektpartner OTH Regensburg zur Evaluation übergeben.

AP 3.1: Prozessentwicklung Carbon-Nanostrukturen (PECVD)

Bei der Prozessentwicklung für elektrisch geeignete Carbon-Substrate wurden die Projektpartner mit analytischen Methoden, speziell XPS, unterstützt. Ein Schwerpunkt lag auf der Herstellung N-dotierter Carbon-Nanostruktur-Substrate. Ein vom Partner OTH Regensburg eingesetzte Technik ist die Plasma-Implantation aus induktiv gekoppelten (ICP) N_2 - und NH_3 -Plasmen. Interessant ist hierbei die Art der chemischen Bindung der N-Spezies, die mittels XPS untersucht wurde (Abbildung 17). Damit kann eine Verteilung der N-Spezies z.B. in Abhängigkeit der Implantationsdauer (Abbildung 18) dargestellt werden.

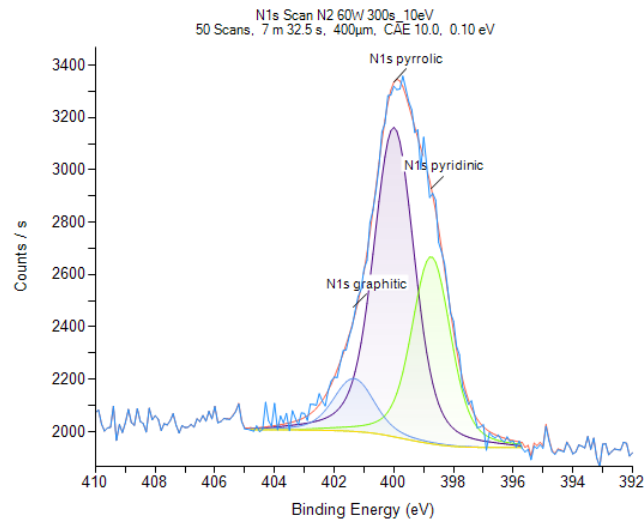


Abbildung 17: XPS-Detailspektrum N1s-Signals. Hierbei sind drei verschiedene N-Spezies (pyridinisch, pyrrolisch und graphitisch gebundener Stickstoff) zu erkennen.

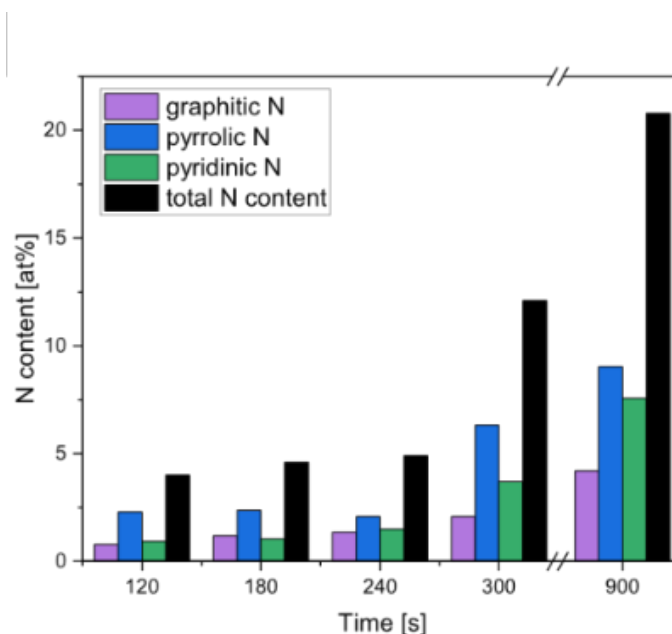


Abbildung 18: Mittels XPS gemessene Konzentrationsabhängigkeit der verschiedenen N-Spezies von der Implantationsdauer..

Interessant ist des weiteren die Eindringtiefe der N-Ionen in das Carbon-Substrat. Diese kann in Abhängigkeit von den für ein ICP-Plasma typischen N-Ionenenergien mittels des Simulationsprogramms TRIM (Abbildung 19) abgeschätzt werden. Mit Hilfe von XPS-Analysen in Kombination mit einem Ätzabtrag mittels Ar^+ -Ionen wurden die verschiedenen N-Spezies an der Oberfläche und verschiedenen Tiefen bestimmt (Abbildung 20). Die hiermit gemessenen Implantationstiefen decken sich mit den Simulationsrechnungen.

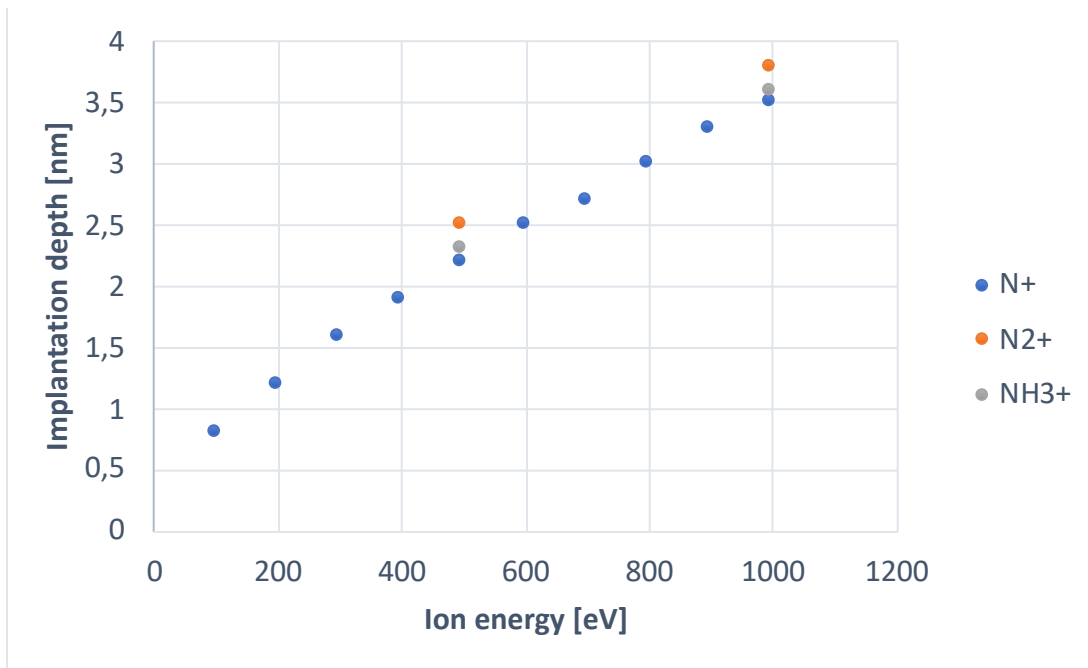


Abbildung 19: Durch Simulationsrechnung (TRIM) abgeschätzte Implantationstiefe von N-haltigen Ionen im N₂- bzw. NH₃-Plasma. Die Ionenenergiebereich ist typisch für die eingesetzten ICP-Plasmen.

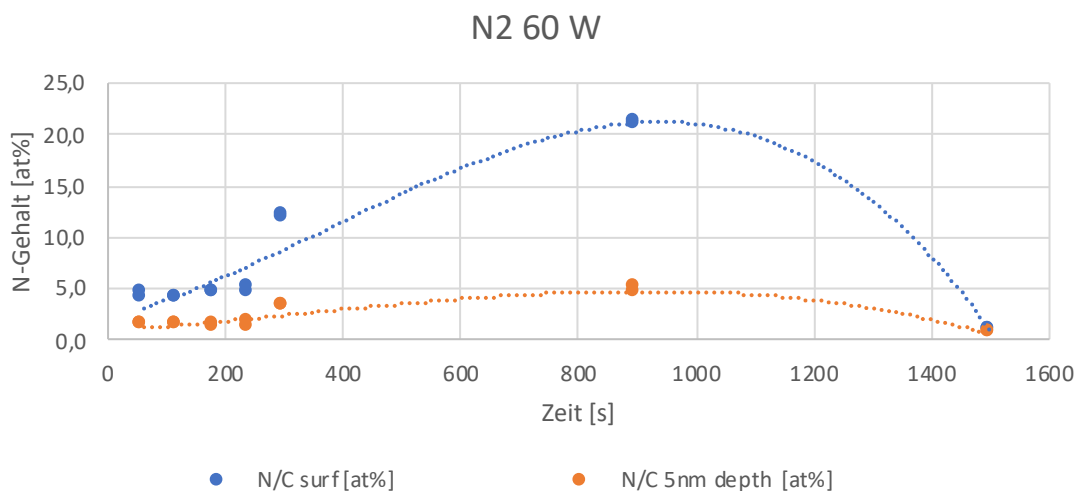


Abbildung 20: Mittels XPS und Ionenätzen bestimmte N-Konzentrationen in verschiedenen Tiefen des C-Substrats in Abhängigkeit der Implantationsdauer (hier in einem N₂-Plasma bei 60 W Leistung).

Für eine weitergehende Darstellung und Diskussion der Forschungsergebnisse sei auf die Berichte der jeweiligen Projektpartner verwiesen.

AP 3.1: Prozessentwicklung Carbon-Nanostrukturen (UHV-Elektrodeposition)

Hier wurde die Prozessentwicklung auf Seite der OTH Regensburg von der THD mit analytischen Methoden unterstützt.

AP 5.2: Optimierung der Mikrofluidikkänäle mit dem Katalysator

Zur Optimierung der Mikrofluidikkänäle im Katalysatorträger wurde die Kinetik der Auflösung der CO₂-Blasen in einem KHCO₃-Elektrolyten bestimmt. Dazu wurde unter Verwendung des im Rahmen des Vorhabens beschafften Mikroskops die Größenänderung von in den Elektrolyten injizierten CO₂-Gasblasen über die Zeit bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass sich nach hoher Anfangslösegeschwindigkeit ein Gleichgewicht einstellt.

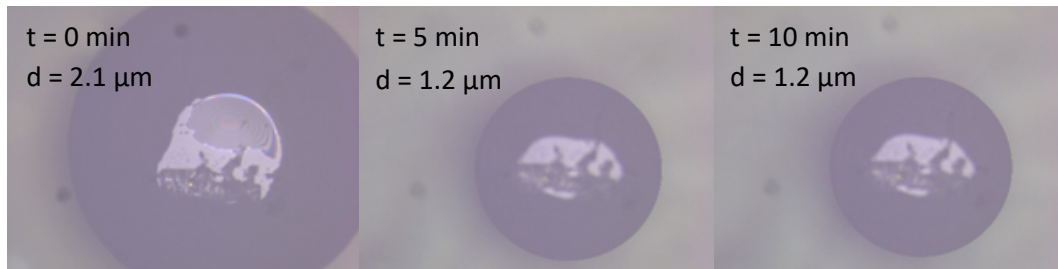


Abbildung 21: Mikroskopaufnahmen einer in den Elektrolyten injizierten CO_2 -Gasblase zu verschiedenen Zeitpunkten.

Im realen System kommt zur statischen Auflösung ein Abtransport des gelösten CO_2 durch Konvektionseffekte im Elektrolyten. Um diese zu bestimmen, wurde zum einen der Elektrolyt mit pH-Indikatorfarbstoff versehen. Dabei konnte jedoch kein erhoffter lokaler Farbumschlag an der CO_2 /Elektrolyt-Grenzfläche festgestellt werden, da der Elektrolyt eine zu starke Pufferwirkung aufweist. Zum anderen wurde versucht, Verwirbelungen durch die Polarisationsrichtungsänderung eines gelösten Flüssigkristalls darzustellen. Hierzu wurde in Wasser gelöste nanokristalline Cellulose eingesetzt, die allerdings bei den einsetzbaren Konzentrationen keinen ausreichenden Polarisierungseffekt zeigt. Höhere Konzentrationen konnten nicht verwendet werden, da hier die Viskosität der Lösung stark zunimmt. Als Alternative wurde eine FE-Simulation der Strömungsverhältnisse untersucht. Letztendlich konnte aber dennoch eine sinnvolle Blasen- und damit Mikrofluidik-Kanalgröße abgeschätzt werden.

AP 7.1: Aufbau eines Demonstrators

Auf der Basis der unter AP 1.1 gefertigten Elektrolysezelle wurde in Zusammenarbeit mit der OTH Regensburg ein Demonstrator unter Integration der optimierten Katalysatorträgers ein Demonstrator aufgebaut und von der OTH Regensburg in Betrieb genommen.

2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

- Polarisationsmikroskop mit Rechner
Mittels Polarisationsmikroskop sollte unter Einsatz eines Flüssigkristallmarkers die Fluidynamik der Einspeisung und Auflösung der CO_2 -Gasblasen in den Elektrolyten untersucht werden.
- Workstation für Konstruktion mittels Fusion360
Die Workstation wurde für die CAD-Konstruktion der Elektrolysezelle eingesetzt.
- Sputtergerät
Das Sputtergerät wurde für die Präparation von Proben (Katalysatorträger, Nanopartikel, Zellbauteile) mittels REM/EDX eingesetzt.
- Softwarelizenz „QUASES Tougaard“
Die Software wurde für die Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung von Nanopartikeln und Katalysatorsubstrat aus XPS-Spektren eingesetzt.
- Rotationsbühne für XRD
Die Rotationsbühne wurde in das Röntgendiffraktometer (XRD) integriert und diente zur Messung der Vorzugsorientierung der Katalysatorkomponenten.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die geleisteten Projektarbeiten waren im geleisteten Umfang notwendig zur Erzielung des Projektergebnisses. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag, neben der Erforschung und Entwicklung eines geeigneten PLD-Verfahrens für die Abscheidung der Katalysator-Nanopartikel, in der Unterstützung der Projektpartner. Dies geschah einerseits durch die Fertigung verschiedener mit den Partnern OTH Regensburg und EsyLabs konzipierten und entworfenen Elektrolysezellen. Andererseits geschah dies durch die Durchführung und

Interpretation von verschiedenartigen Analysen von zahlreichen Proben der Projektpartner.

4. **Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses**

Im Laufe der Projektarbeiten konnte eine umfassende Expertise zur Synthese und Analytik speziell von Cu_xO-Nanopartikeln erarbeitet werden. Auf dieser Basis wurde ein weiterführender DFG-Projektantrag gestellt.

5. **Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekanntgewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Zur PLD-Abscheidung von Cu_xO-Nanopartikeln ist während der Durchführung des Vorhabens bei anderen Stellen kein Fortschritt festgestellt worden.

Zum Design der Elektrolysezelle wurden von anderen Stellen neue Zellkonzepte (Microfluidic Approach, Zero Gap Electrolyzers, Solid State Electrolyte Reactors, Tandem-Zellen, Gas Diffusion Enhanced Electrodes) entwickelt. Übersichten sind in folgenden Publikationen dargestellt:

- R. He et al. *Advances in electrolyzer design and development for electrochemical CO₂ reduction*, *EcoMat* **5** (2023) e12346.
- Z. Zhang et al. *Membrane Electrode Assembly for Electrocatalytic CO₂ Reduction: Principle and Application*. *Angewandte Chemie* **135** (2023) e202302789.

6. **Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse**

Erfolgte Veröffentlichungen

R. Boneder, G. Ruhl, B. Winter, D. Kessler, R. Förg, T. Hirsch, *Decoration of Graphene Surfaces with Copper Nanoparticles by Pulsed Laser Deposition*, Poster, Graphene Study 2023, Obergurgl, Österreich

G. Ruhl, R. Boneder, *Pulsed Laser Deposition of Copper Oxide Nanoparticles*, Vortrag, 26. Workshop GMM-Fachgruppe Abscheide- und Ätzverfahren, 2024, Erlangen

Geplante Veröffentlichungen

T.H. Tran, T. Schwarz, G. Ruhl, T. Soma, W. Schilling, S. Christiansen, C. Kaulen, A. Lechner, M. Kammler, *High Nitrogen Post-Doping in Carbon Nanowalls by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, *Applied Surface Science* (Elsevier)

T. Weidauer, G. Ruhl, A. Lechner, C. Kaulen, A. Tegenkamp, M. Kammler, *A low temperature PE-CVD approach for n-doped Carbon nanostructures*, *New Carbon Materials* (Elsevier)

T. Weidauer, G. Ruhl, A. Lechner, C. Kaulen, A. Tegenkamp, M. Kammler, *Thermal Dewetting behaviour on planar and 3D structures*, *Micro and Nanosystems, Nanostructured Materials* (Elsevier)

T. Schwarz, T.H. Tran, C. Kaulen, G. Ruhl, A. Slabon, M. Kammler, *A 3D Printable Spectroelectrochemical Raman Cell for In Operando Measurements*, *Science Direct HardwareX* (Elsevier, Open Access)

T. Schwarz, A. Pastötter, T.H. Tran, C. Kaulen, G. Ruhl, A. Slabon, M. Kammler, *Effect of Different Copper Precursor Salts on the Crystal Growth of Cu₂O Nanoparticles and their Catalytic Properties*, *Nanoscale* (Royal Society of Chemistry)

R. Boneder, G. Ruhl, *Oxidation States of Pulsed Laser Deposited Copper Oxide Nanoparticles*, *ACSNano* (American Chemical Society)

Decoration of graphene surfaces with copper nanoparticles by pulsed laser deposition

Roland Boneder*, Guenther Ruhl*, Benedikt Winter*, Daniel Kessler*,
Raimund Foerg*, Thomas Hirsch**

*Technology Campus Teisnach for Sensors, Deggendorf Institute of Technology, Teisnach, Germany

**Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors, University of Regensburg, Regensburg, Germany

Motivation

Gas sensing is of increasing interest in life quality and health management systems. Major obstacles, besides selectivity and long term stability are low energy consumption and miniaturization. Chemiresistive, 2D sensor layouts offer both and in terms of graphene based sensors, sensitivity towards non-reactive gasses like CO₂ can largely be increased by decoration with p-type semiconductors as CuO [1]. The reactivity of copper and its oxides combined with graphene towards CO₂ can also be applied in catalytic applications aiming at conversion into ethanol. Conventional synthesis routines of nanoparticles, like chemical or electrical, require the application of solvents, followed by purification and transfer. Minimizing the steps needed to create hybrid sensor materials, reduces waste production, as well as possible steps of contamination and increases the reproducibility.

Copper deposition via PLD

- Deposition of copper is performed using the pulsed laser deposition (PLD) device Solmates PLD300
- To better visualize the level of damage on the sp² structure of carbon and for economical reasons, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) is applied as a model substrate in early evaluation experiments

Table 1 Parameter applied in copper deposition PLD process

Parameter	Value
Base pressure	10 ⁻⁵ mbar
Laser energy (KrF: 248 nm)	400 mJ
Repetition rate	10 Hz
N ₂ flow	10 sccm
N ₂ pressure (process)	0.1 mbar
Target-substrate-distance	60 mm
Temperature	RT
Droplet trap speed	off

HOPG substrate analysis

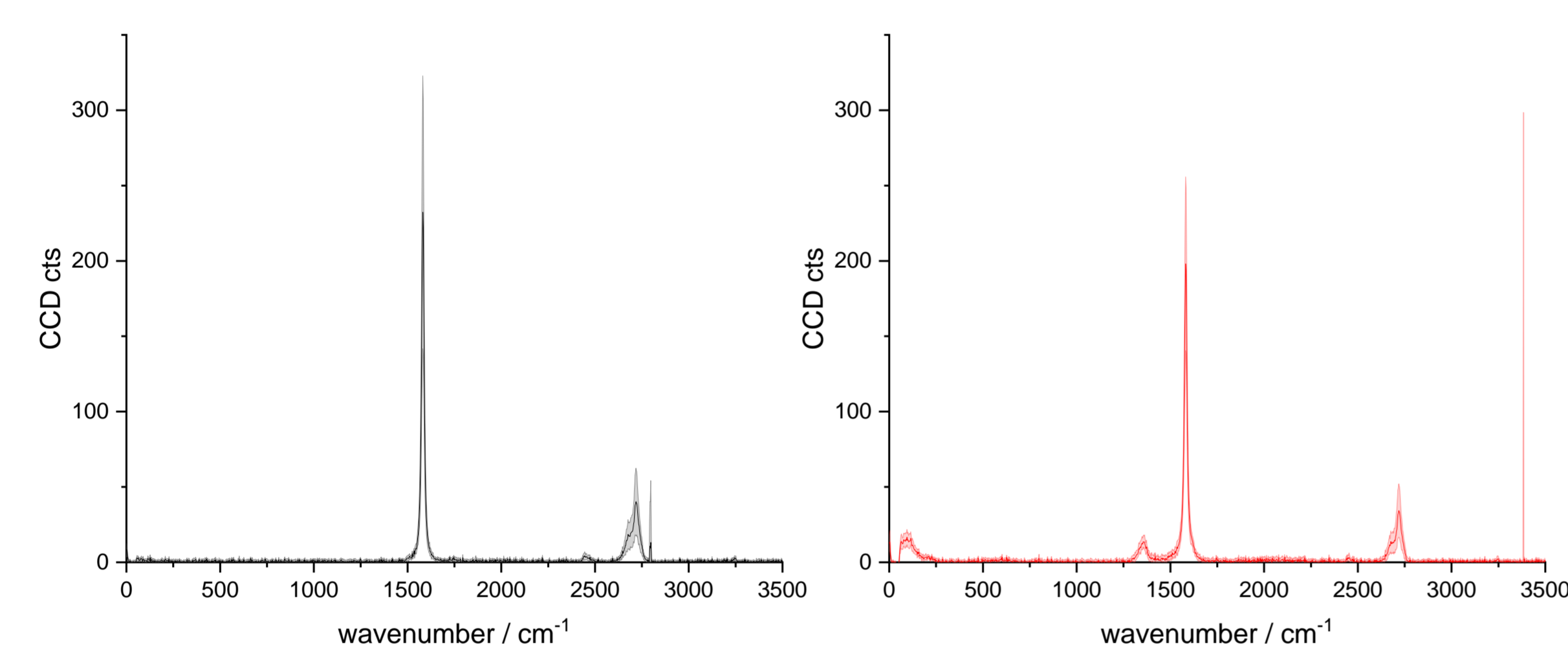


Figure 1 Raman Spectra of HOPG before (left) and after exposure to copper plasma during PLD process, as shown in Table 1, (right); each spectrum is generated by 10 individual spectra with indicated standard deviation

Influence of copper plasma on sp² structure integrity

- Raman analysis show the distinct uprise of the D peak, indicating increased defect density in the upper HOPG layers (Figure 1)
- XPS analysis of the C_{KLL} Auger peak evaluating the D parameter (14.5 eV) indicate the absence of sp² structured carbon in the upper 2 to 3 nm of the sample
- Monte Carlo Simulation performed via SRIM illustrate the penetration depth of Cu ions with varying energies into carbon (Figure 2)
- Considering E_{kin} of copper ions in the PLD plasma around several hundreds of eV [2] the penetration depth lies between 1 and 2.5 nm

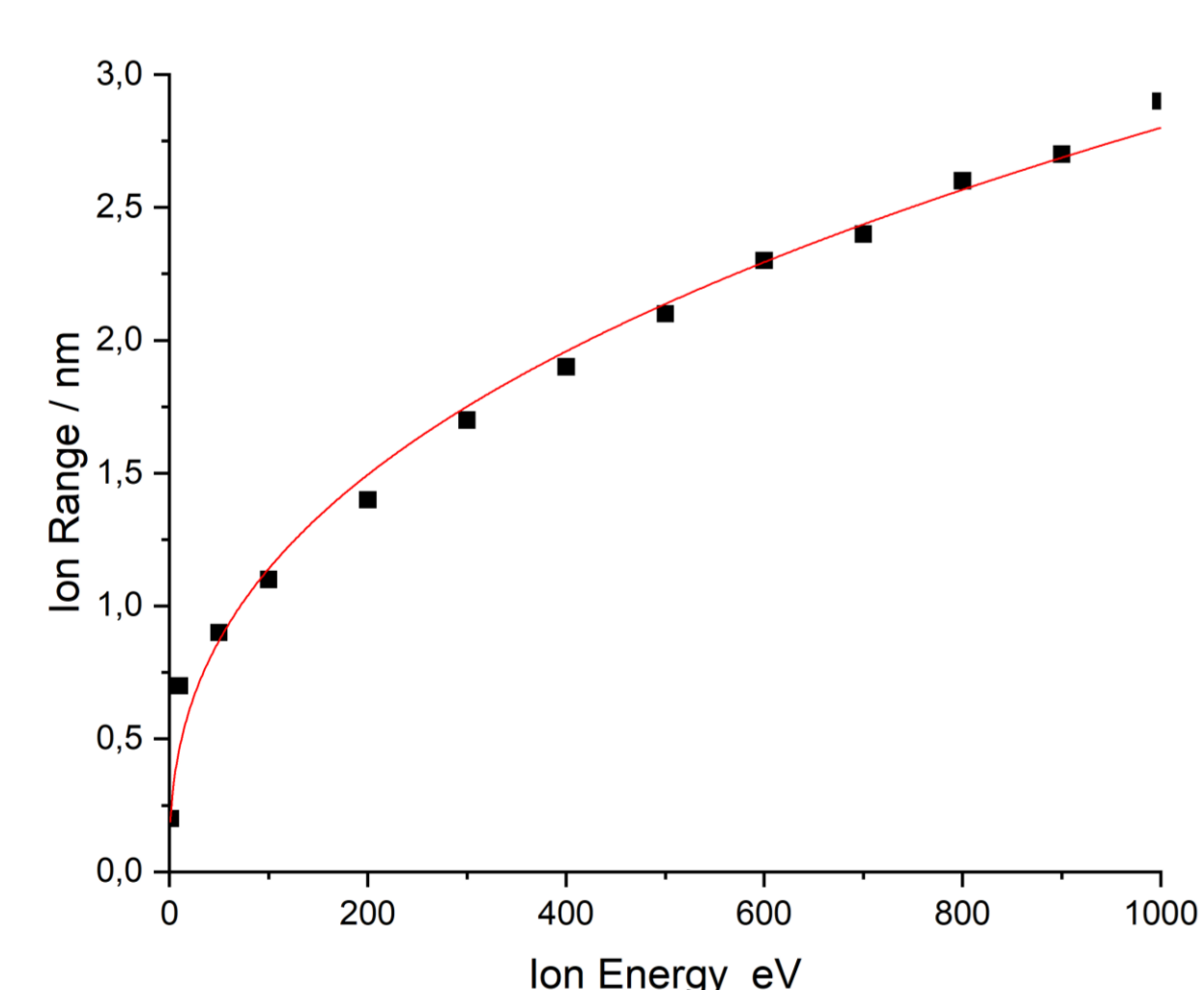


Figure 2 Simulated penetration depth of copper ions with varying energies into carbon substrate by SRIM

- copper penetration depth and XPS information depth coinciding at around 2 nm explaining a D parameter of 14.5 eV
- Raman information depth with a 100x Objective of ≈ 1 μm also shows intact HOPG located in deeper layers resulting in a relatively small D peak intensity

Conclusion and Outlook

Particulate growth, enabling contact to both, copper and graphene, as well as their interface in the hybrid 2D material has been achieved. However, a more dense deposition of copper nanoparticles must be accomplished.

Also capture of large molten particles via the droplet trap to obtain more monodispers particle size distribution will be performed.

Moreover, process pressure and laser fluency will be modulated to inhibit direct contact of plasma plume and carbon substrate or desynchronisation of droplet trap to shield the substrate from direct plasma exhibition to maintain graphenes sp² structure integrity will be tested. When substrate damage is reduced sufficiently the process will be switched from the HOPG model to graphene.

Acknowledgement

Funding by the Federal Ministry of Education and Research, (ReduCO2, 13FH105KB0) is gratefully acknowledged.

Copper nanoparticle analysis

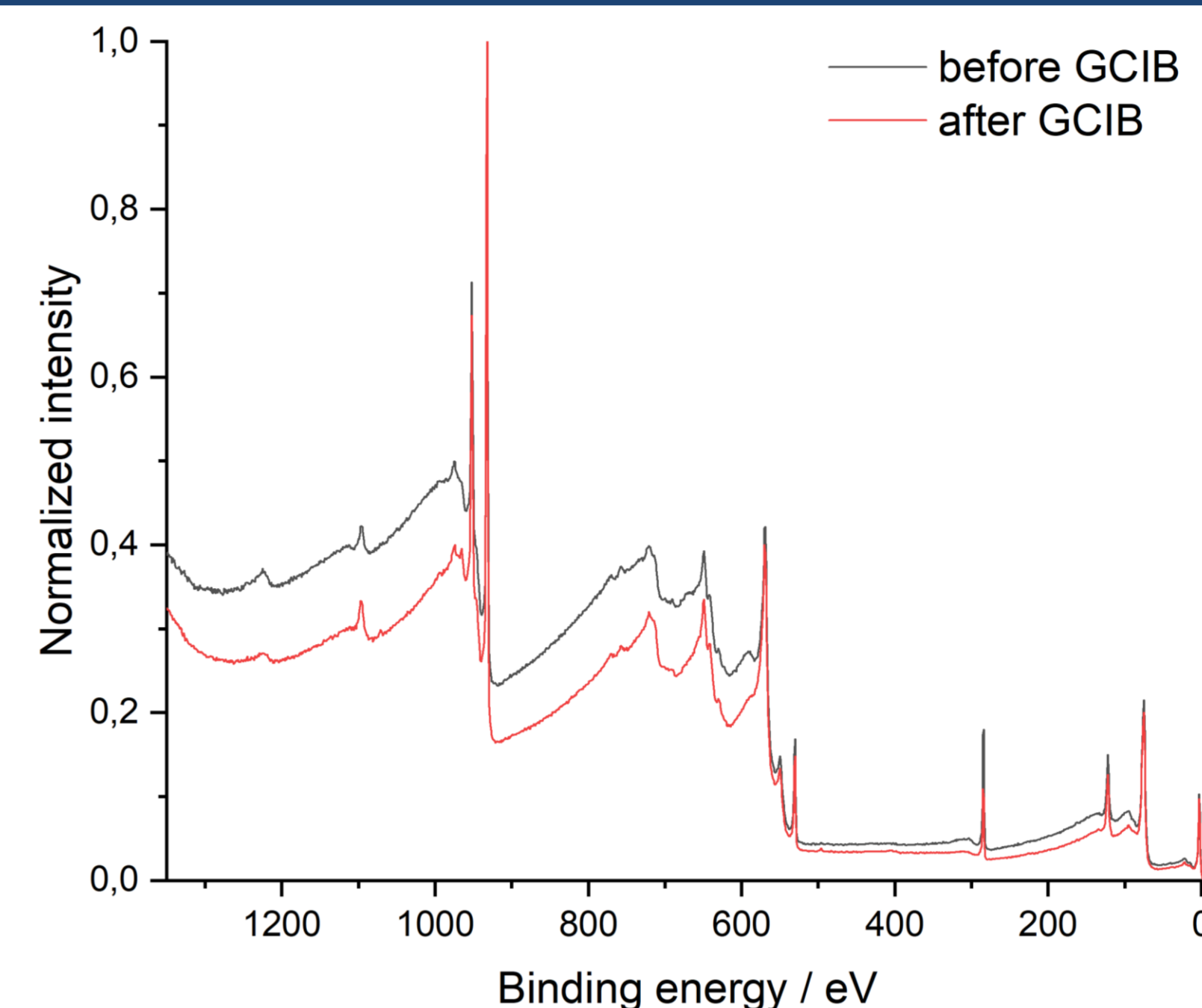


Figure 3 Normalized XPS spectra of HOPG coated with copper following the parameter of Table 1 before and after treatment with GCIB

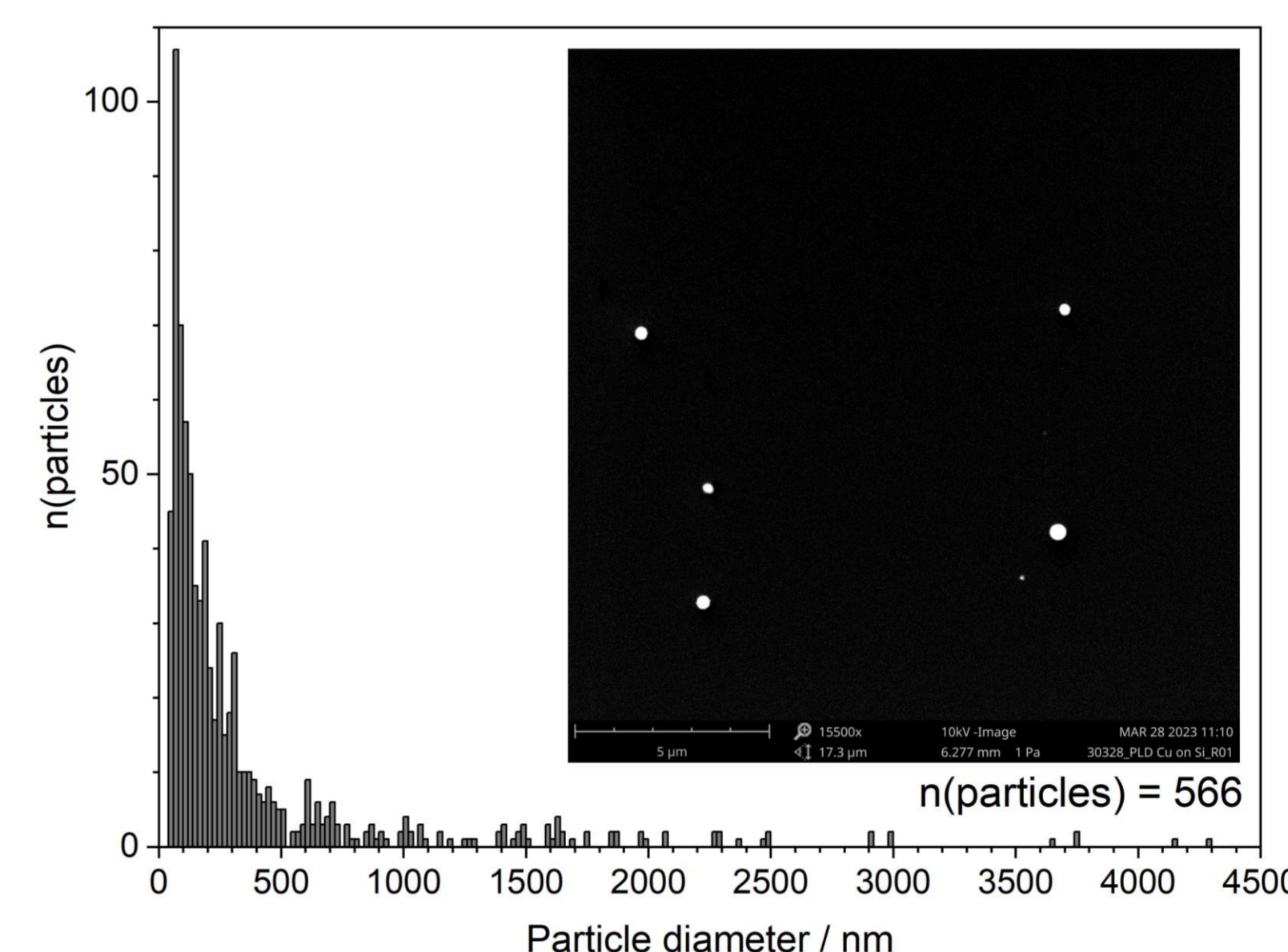


Figure 4 Particle size distribution obtained by SEM analysis followed by data processing and particle analysis of the Ferret diameter via ImageJ

- X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) Survey Spectra of HOPG coated with copper via PLD (Figure 3)
- Measurements are taken before and after treatment with Ar gas cluster ion beam (GCIB) 4000 eV, 1000 cluster size to remove adventitious hydro-carbons
- Elemental distribution of copper and carbon are shown in Table 2

Table 2 Elemental distribution of copper and carbon evaluated by XPS analysis of C1s and Cu2p_{3/2} peaks

Before GCIB	After GCIB	Element
31 %	48 %	Cu
69 %	52 %	C

Particulate character of copper

- Copper particle size distribution of 383 ± 614 nm (Figure 4)
- Copper coating of 48 % indicates growth of particles and disproves film formation
- Min diameter of 61 nm is larger than information depth of XPS signal

Discrimination of copper thin film formation and particle deposition

- XPS Spectra of Carbon Substrate covered with a) Cu/Cu₂O layers and b) Cu/Cu₂O core/shell particles are simulated by SESSA (Figure 5)

Further investigation of growth mechanism

- Simulation of carbon substrate covered with increasing layers of Cu / Cu₂O
- Evaluation of C1s / Cu2p_{3/2} ratio indicates at least three layers of Cu or two layers of Cu₂O (Figure 6)
- Simulation of the IMFP of the C_{KLL} Auger peak (E_{kin} = 250 eV) shows an IMFP of 0.68 nm in Cu and 0.74 nm in Cu₂O
- As the C_{KLL} is detectable in XPS spectra the presence of a continuously formed copper layer is very unlikely

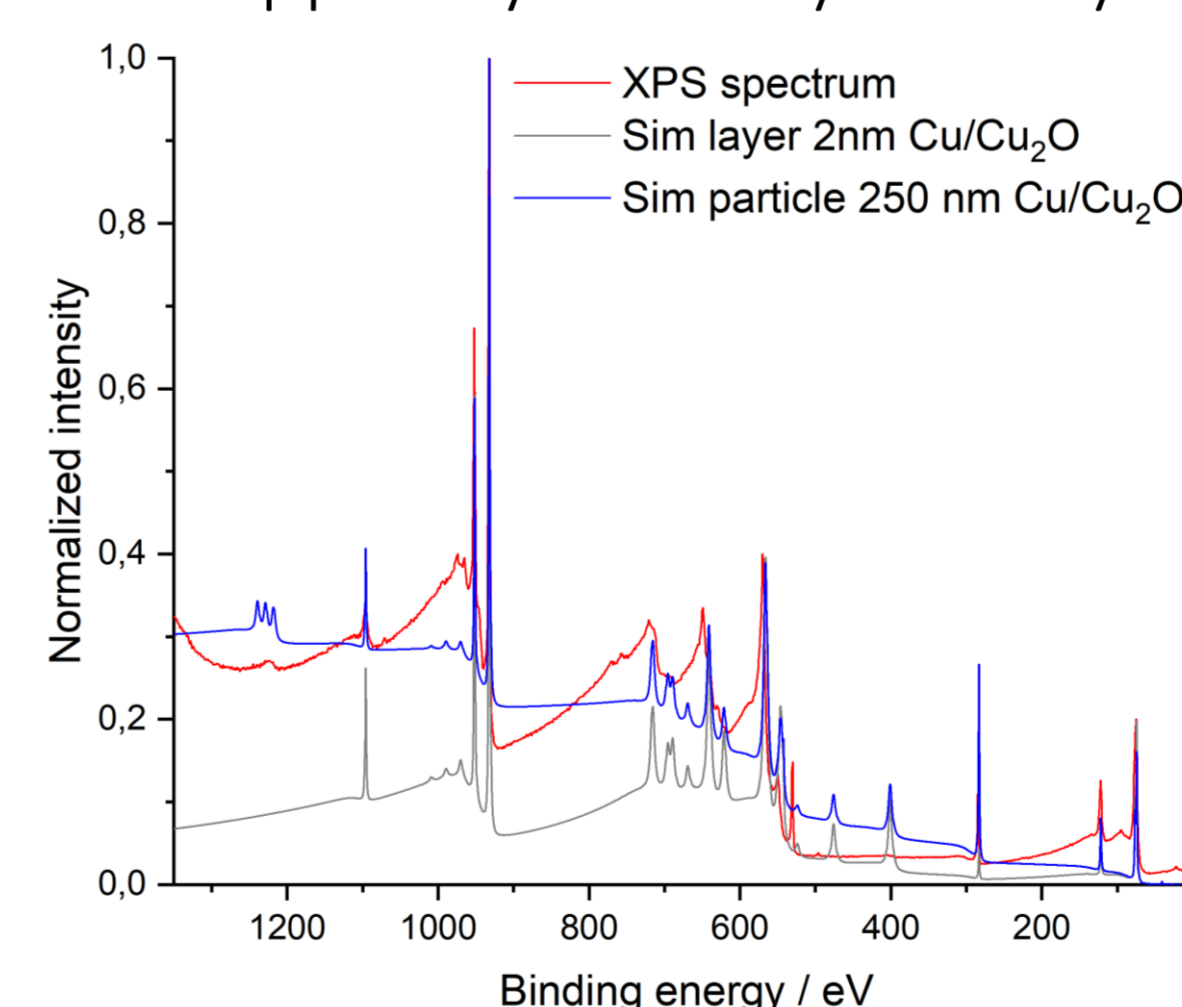


Figure 5 Normalized XPS spectra of carbon covered with copper; (red) measured, (grey) layered Cu (1nm) and Cu₂O (1nm) and (blue) as core-shell particles, core Cu (240 nm), shell Cu₂O (10nm)

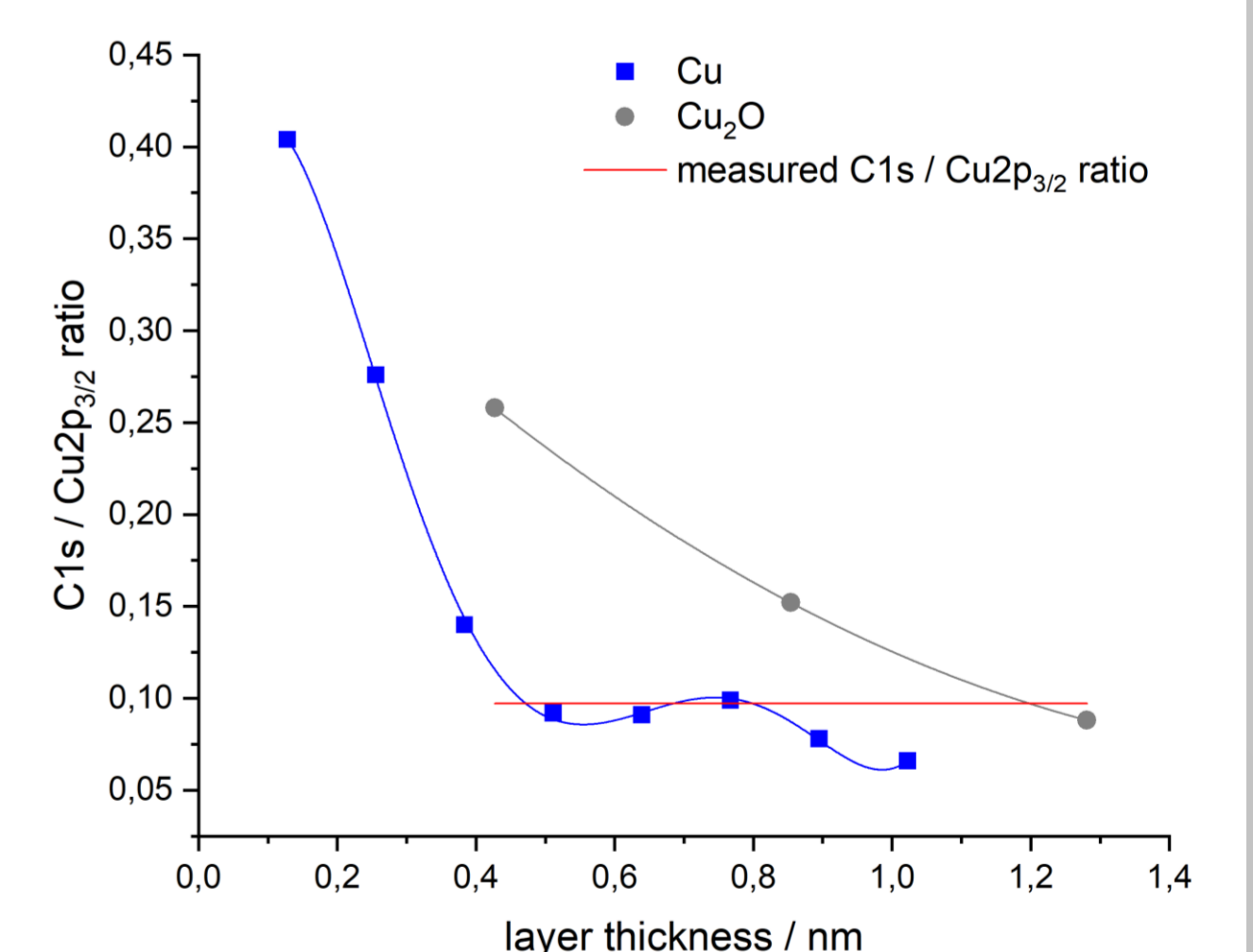


Figure 6 XPS spectra of carbon with rising layers of Cu (blue) or Cu₂O (grey) are simulated; C1s / Cu2p_{3/2} ratio is plotted, as well as the C1s / Cu2p_{3/2} ratio of the measured sample (red)